5 . W1163-03

PURE TITANIUM DIOXIDE HYDRATE AND A PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF

Patent number:

WO9941200

Publication date:

1999-08-19

Inventor:

KEMPKENS JUERGEN (DE); LAILACH GUENTER

(DE); KROECKERT BERND (DE)

Applicant:

KERR MCGEE PIGMENTS GMBH & CO (DE);;

KEMPKENS JUERGEN (DE);; LAILACH GUENTER

(DE);; KROECKERT BERND (DE)

Classification:

- international:

C01G23/047; C01G23/053

- european:

C01G23/047D; C01G23/053B

Application number: WO1999IB00272 19990216 Priority number(s): DE19981006471 19980217

Also published as:

EP1060127 (A1) DE19806471 (A1) CA2321250 (A1)

AU742966 (B2)

Cited documents:

FR2271174 US3518053 XP002103029

CS192060

Report a data error here

Abstract of WO9941200

Titanium dioxide hydrate which contains less than 250 ppm sulfate ions and less than 50 ppm ammonium or alkali metal ions with respect to Tio2 is obtained by producing an aqueous suspension with sulfate-containing titanium dioxide hydrate with 2 to 18 % by weight, preferably 5 to 15 % by weight solid calculated as Tio2, the sulfate content of the suspension calculated as H2SO4 is determined, 95 to 100.1 mol % of the stoichiometric amount of ammonia or alkali metal hydroxide necessary for the neutralization of the calculated H2SO4 amount is added under stirring, the suspension is filtered after stirring period of 5 to 60 minutes, preferably 10 to 30 minutes, and is washed with low-salt, preferably deionized, water and a diffusion wash with deionized water is carried out at a pressure of 3 to 5 bar is then performed.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号 特表2002-503620 (P2002-503620A)

(43)公表日 平成14年2月5日(2002.2.5)

(51) Int.Cl.7

識別記号

FΙ

テーマコート (参考)

C01G 23/047

23/053

. CO1G 23/047 23/053 4G047

永福未 永福査審 予備審査請求 有 (全 14 頁)

特顏2000-531403(P2000-531403) (21)出願番号 平成11年2月16日(1999.2.16) (86) (22) 出願日 (85) 翻訳文提出日 平成12年8月16日(2000.8.16) PCT/IB99/00272 (86)国際出願番号 WO99/41200 (87) 国際公開番号 (87)国際公開日 平成11年8月19日(1999.8.19) 198 06 471.3 (31)優先権主張番号 平成10年2月17日(1998.2.17) (32) 優先日 ドイツ (DE) (33)優先権主張国

(71)出顔人 カーーマックギー ピグメンツ ゲーエム ペーハー ウント ツェーオー. カーゲ

ドイツ国 デーー47829 クレフェルト ライヌフェアシュトラッセ 7-9 ゲバ

ウデ エヌ215

(72)発明者 ケンプケンス、 ユルゲン

ドイツ国 デーー41539 ドルマゲン ゲ

ーテシュトラッセ 71

(72)発明者 ライラッハ、 ギュンター

ドイツ国 デーー47799 クレフェルト

ピスマルクシュトラッセ 109

(74)代理人 弁理士 三好 秀和 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 純粋な二酸化チタン水和物及びその製造方法

(57)【要約】

TIO:に対して、250ppmより少ない硫酸塩イオ ン及び50ppmより少ないアンモニウム又はアルカリ 金属イオンを含有する二酸化チタン水和物が、水性懸濁 液を、2~18重量%、好ましくは5~15重量%の、 TIO2として計算した固体を含有する硫酸塩含有二酸 化チタン水和物で製造し、H: SO. として計算した懸 園液の硫酸塩含有量を決定し、この計算したH₂SO4 量の中和のために必要なアンモニア又はアルカリ金属水 酸化物の化学量論的量の95~100.1モル%を撹拌 下に添加し、この懸濁液を5~60分間、好ましくは1 0~30分間の撹拌時間の後に濾過し、低い塩含有量の 水、好ましくは脱イオン水で洗浄し、次いで3~5パー ルの圧力で実施される脱イオン水による拡散洗浄を行う ことによって得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫酸チタニル加水分解によって製造された二酸化チタン水和物から、100ppmより少ないSO42-イオン及び25ppmより少ないアンモニウム又はアルカリ金属イオンを含有する純粋な二酸化チタン水和物を製造する方法であって、水性懸濁液を、2~18重量%、好ましくは5~15重量%の、TiO2として計算した固体を含有する硫酸塩含有二酸化チタン水和物で製造し、H2SO4として計算した懸濁液の硫酸塩含有量を決定し、この計算したH2SO4量の中和のために必要なアンモニア又はアルカリ金属水酸化物の化学量論的量の95~101.1モル%を撹拌下に添加し、この懸濁液を5~60分間、好ましくは10~30分間の撹拌時間の後に濾過し、低い塩含有量の水、好ましくは脱イオン水で洗浄し、次いで3~5バールの圧力での脱イオン水による拡散洗浄を実施することを特徴とする方法。

【請求項2】 計算したH2SO4量の中和のために必要なアンモニウム又はアルカリ金属水酸化物の化学量論的量の99.5~100.1モル%、好ましくは99.8~100.05モル%を、水中の硫酸塩含有二酸化チタン水和物の 懸濁液に添加することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 フィルターケークを、水で最大3バールの圧力で、濾液の伝 導率が300mS/cmより下に低下するまでの長さの間、洗浄することを特徴 とする、請求項1及び2に記載の方法。

【請求項4】 拡散洗浄を、 $3\sim5$ バールで、濾液の伝導率が 100μ S/ c m より下に低下するまでの長さの間、実施することを特徴とする、請求項 $1\sim301$ 項又は2 項以上に記載の方法。

【請求項5】 それぞれTiO2に対して、250ppmより少ない硫酸塩 イオン及び50ppmより少ないアンモニウム又はアルカリ金属イオンを含有する、請求項1に従って得ることができる二酸化チタン水和物。

【請求項6】 それが、それぞれTi〇2 に対して、100ppmより少ない硫酸塩イオン及び25ppmより少ないアンモニウム又はアルカリ金属イオンを含有することを特徴とする、請求項5に記載の二酸化チタン水和物。

【請求項7】 請求項5に記載の二酸化チタン水和物を、50~750℃の

範囲内の温度で乾燥及び/又は焼成することによって得ることができる、それぞれ TiO_2 に対して、250ppmより少ない、好ましくは100ppmより少ない硫酸塩イオン並びに50ppmより少ない、好ましくは25ppmより少ないアンモニウム及びアルカリ金属イオンを含有する、組成 $TiO_2 \times nH_2$ O (但し、 $1 \ge n \ge 0$ である)の二酸化チタン及び/又は二酸化チタン水和物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

本発明は、硫酸チタニルの加水分解によって得られた加水分解産物からの、低い硫酸塩含有量を有する二酸化チタン水和物並びに特に純粋な二酸化チタン水和物の製造方法に関する。

[0002]

金属硫酸塩含有硫酸中の硫酸チタニル溶液(この溶液は、チタン原料の濃硫酸による温浸によって得られる)から、金属硫酸塩含有希硫酸を除去した後、化学的に結合した硫酸塩イオンを尚も含有する二酸化チタン水和物加水分解産物を製造することはよく知られている。この加水分解産物には、水又は希釈した酸で強烈に洗浄し、そして任意に還元(いわゆる、漂白)処理した後に尚も、 TiO_2 に対して $5\sim10$ 重量%の SO_4 2-イオンが含有されている(ウルマン工業化学百科事典(UllmannsEncyclopaedia of Technical Chemistry)、第4版、第18巻(1979年)、第574-576頁)。

[0003]

この硫酸塩イオン含有量は、この加水分解産物の用途の殆どにとって大きな欠点である。この加水分解産物の焼成によってTiO2又はTiO2含有混合酸化物を製造する際に、硫酸塩イオンは硫酸又はSO3として離脱し、これらは高温度で部分的にSO2、O2及びH2Oにまで分解する。

- [0004]

これは、大規模ガス精製対策を必要とする。触媒の製造に於いて、触媒の活性 は、しばしば硫酸塩イオンによってマイナスの方向に影響を受ける。それで、硫 酸塩を含有しない二酸化チタン水和物を製造するための多くの試みがなされてき た。

[0005]

米国特許第3,518,053号に従って、漂白した加水分解産物を、アンモニア、水酸化アンモニウム又は炭酸アンモニウムで処理し、そして硫酸アンモニウムを洗い出すことによって、硫酸塩の少ない水和物が作られる。この方法で得

られた水和物は、未だ $0.5\sim2.0$ %の硫酸塩を含有している。米国特許第3, 658, 539号に従って、懸濁液のpH値が8.0まで上昇するように多量のアンモニウム化合物を添加したときでも、洗浄した水和物のS含有量は未だ0.3重量%であり、これは0.9重量%の SO_4^2 -に相当する。

[0006]

ドイツ特許出願公開第43 21 555号には、硫黄イオン含有二酸化チタン水和物懸濁液を、苛性アルカリ溶液で4.0~6.0のpH値まで部分的に中和し、濾過し、フィルターケークを強烈に洗浄する、脱硝触媒用の混合酸化物粉末の製造方法が開示されている。出発物質は、20~40重量%の固体を含有する、好ましくは漂白した二酸化チタン水和物懸濁液である。この方法で、約2.5%のSO42-及び20ppmのNa2Oを含有する水和物を製造することができる。

[0007]

同時に低いNa2O含有量で硫酸塩含有量の更なる減少が、米国特許第5,527,469号によって可能である。それによれば、硫酸塩含有水和物懸濁液が、 $0.1\sim2$ 重量部のアルカリ金属水酸化物又は炭酸塩と混合され、 $60\sim12$ 0℃で30 ~60 分間撹拌される。

[0008]

アルカリ金属化合物を洗い出した後、化学的に結合したアルカリ金属イオンを水和物から除去するために、水和物懸濁液のp H値を、有機酸によって6以下、好ましくは4.5以下に低下させなくてはならない。残留する有機酸を焼成によって分解させる。この非常に大規模な方法によって作られた二酸化チタン水和物には、330~1440ppmのSO42-に相当する110~480ppmのS並びに293ppm以下のNa+が含有されていた。

[0009]

従って、この技術により、多数の試みにも拘わらず、非常に低い硫酸塩並びに アルカリ及び/又はアンモニウム含有量を有する二酸化チタン水和物を製造する ことは従来可能ではなかった。

[0010]

本発明の目的は、他の金属硫酸塩及び任意に遊離の硫酸を含有する硫酸チタニル溶液の加水分解によって製造された、任意に漂白された加水分解産物から、低い硫酸塩含有量を有する二酸化チタン水和物の簡単な製造方法を提供することである。

[0011]

更に、本発明の目的は、TiO2に対して、250ppmより少ないSO42 - イオン及び50ppmより少ないアンモニウム又はアルカリ金属イオンを含有する純粋な二酸化チタン水和物を提供することである。

[0012]

本発明による目的は、驚くべきことに、2~18重量%の二酸化チタン水和物 懸濁液の中和によって達成することができた。

[0013]

本発明の主題は、硫酸チタニル加水分解によって製造された二酸化チタン水和物から、100ppmより少ないSO42-イオン及び25ppmより少ないアンモニウム又はアルカリ金属イオンを含有する純粋な二酸化チタン水和物の製造方法であって、水性懸濁液を、2~18重量%、好ましくは5~15重量%の、TiO2として計算した固体を含有する硫酸塩含有二酸化チタン水和物で製造し、H2SO4として計算した懸濁液の硫酸塩含有量を決定し、この計算したH2SO4量の中和のために必要なアンモニア又はアルカリ金属水酸化物の化学量論的量の95~101.1モル%を撹拌下に添加し、この懸濁液を5~60分間、好ましくは10~30分間の撹拌時間の後に濾過し、低い塩含有量の水、好ましくは脱イオン水で洗浄し、次いで3~5バールの圧力での脱イオン水による拡散洗浄を実施することを特徴とする方法である。

[0014]

この硫酸塩含有水和物は、従来的には、チタン鉄鉱又はチタンスラグのようなチタン粗製材料を、濃硫酸で分解することで得られる。これによって得られた金属硫酸塩を、水又は希硫酸中に溶解させる。未溶解の固体を分離し、適当なTi3+濃度を調節した後、硫酸チタニルを、90~110℃で、加水分解核の存在下で、硫酸塩含有二酸化チタン水和物及び硫酸の生成下で加水分解させる。濾過

によって金属硫酸塩含有硫酸を分離し、フィルターケークを洗浄した後、必要により希酸中で還元処理することにより(「漂白」)又は硫酸中に溶解させることにより、 Fe^3+ 、 Cr^3+ 、 V^3+ のような着色重金属イオンを除去し、Ti3+イオンの存在下で加水分解を再び始めることができる。

[0015]

硫酸チタニルの加水分解によるこの技術に従って得られる、 TiO_2 に対して $5\sim10$ 重量%の SO_4 2 - イオンを含有するこの二酸化チタン水和物フィルターケークは、本発明による純粋の二酸化チタン水和物及び乾燥又は焼成によりそれから製造される製品の製造のための出発物質を代表する。

[0016]

本発明に従って、TiO2として計算した2~18重量%の固体、好ましくは 5~15重量%の固体を含有する水性懸濁液を、得られた二酸化チタン水和物フ ィルターケークから製造する。この懸濁液のH2SO4として計算したSO42 - イオン含有量を決定し、この計算したH2SO4量の中和のために必要なアン モニウム又はアルカリ金属水酸化物の化学量論的量の95~100.1モル%、 好ましくは99.5~100.1モル%、最も好ましくは99.8~100.0 5モル%を、撹拌下に20~100℃、好ましくは30~80℃で添加する。水 酸化物と混合した懸濁液を5~60分間、好ましくは10~30分間撹拌した後 、これを濾過し、30~100℃、好ましくは50~95℃で熱水で洗浄する。 この洗浄は、低い塩水、好ましくは脱イオン水で行う。本発明に従って、真空濾 過器又は好ましくは加圧濾過器による濾過及び洗浄は、最高3バール以下の圧力 で実施する。濾液の伝導率が、好ましくは約300mS/cmにまで明瞭に低下 したとき、残留硫酸塩の除去を、加圧フィルター上で、30~100℃及び3~ 5バールの圧力で塩を含有しない水による拡散洗浄により実施する。好ましくは 、洗浄濾液の伝導率が 1 0 0 μ S / c mより小さくなるまで、これを洗浄する。 好ましいフィルター集成装置として膜フィルタープレスを使用する場合、拡散洗 浄を開始する前に、母液を3~5バールの圧力で押し出す。有利には、フィルタ ーケークからの水の部分的除去が、完結した拡散洗浄後の増加した圧縮圧力で起 こり得る。

[0017]

本発明による方法を適用することによって得られたフィルターケークには、一般的に、それぞれTiО₂に対して、1重量%より少ない硫酸塩イオン及び100ppmより少ないアンモニア又はアルカリ金属イオンが含有されている。好ましいアンモニウム又はアルカリ金属水酸化物量を使用するとき、それぞれTiO₂に対じて、250ppmより少ないSО₄²-イオン並びに50ppmより少ないアンモニウム及びアルカリ金属イオン、特に、100ppmより少ないSО₄²-イオン及び25ppmより少ないアンモニウム又はアルカリ金属イオンを含有する、本発明による純粋な二酸化チタン水和物が得られる。この二酸化チタン水和物は、特に大きい反応能力、アニオン及びカチオンのための高い吸着能力並びに水の除去の程度に依存する高い触媒活性によって特徴づけられる。

[0018]

また、本発明の主題は、請求項5に記載の二酸化チタン水和物を、 $50\sim75$ 0 $^{\circ}$ 0の範囲内の温度で乾燥及び/又は焼成することによって得ることができる、それぞれ $^{\circ}$ 1 $^{\circ}$ 0 $^{\circ}$ 2 $^{\circ}$ 10 $^{\circ}$ 2 $^{\circ}$

[0019]

これらの製品は、より高い温度では硫酸塩イオンの熱開裂が最初に起こるので、 、従来の硫酸塩含有二酸化チタン水和物からは製造可能ではない。

[0020]

本発明を、本発明の範囲をそれに限定しない実施例によって例示する。

[0021]

実施例

工業用硫酸塩含有二酸化チタン水和物は、硫酸、金属硫酸塩含有硫酸チタニル 溶液の加水分解によって製造した。洗浄したフィルターケークを、還元処理によって「漂白」した。「漂白した」二酸化チタン水和物の洗浄したフィルーケーク を、水と共にどろどろにした。この方法で得られた懸濁液には、25.24重量%の、 TiO_2 として計算した二酸化チタン水和物及び2.14重量%の、 H_2 SO4として計算した硫酸塩イオンが含有されていた。

[0022]

この懸濁液は、全ての実施例のための出発材料として機能した。

[0023]

比較例1

 $6240 \, \mathrm{kg}$ のこの懸濁液を、 $213 \, \mathrm{kg}$ の $50 \, \mathrm{m}$ 量%N a OHと強烈に撹拌しながら混合した。N a OH量は、N a $2 \, \mathrm{SO}_4$ を洗浄除去した後に $1950 \, \mathrm{p}$ p mのH $2 \, \mathrm{SO}_4$ の残留含有量が予想されるように、この懸濁液中に含有されているH $2 \, \mathrm{SO}_4$ の97. 7モル%を中和するために十分であった。N a OHを添加して 30 分後に、この懸濁液を膜フィルタープレスの中にポンプ輸送した。濾過が完結した後、母液を 4 バールの膜圧で圧縮分離して、脱イオン水で 180 分間洗浄した。それによって、濾液の伝導率は $122 \, \mu$ Sまで低下した。このフィルターケークを脱イオン水中に懸濁させ、サンプルを分析した。サンプルには、102 に対して $184 \, \mathrm{ppm}$ の H $2 \, \mathrm{SO}_4$ 及び $266 \, \mathrm{ppm}$ の N a 20 の が含有されていた。

[0024]

比較例2

これは、母液を、濾過が完結した後で圧縮分離せず、スラリーチャンネルを通して脱イオン水で30分間洗浄した以外は、比較例1と同様に実施した。この後で、フィルタープレスの洗浄管を通して75分間圧縮及び洗浄を実施したのみで、それによって濾液の伝導率は97 μ Sまで低下した。フィルターケークを懸濁させ、均質化した後、これには、2730ppmのH2SO4及び28ppmのNa2Oが含有されていた。

[0025]

実施例1

4340kgの硫酸塩含有懸濁液を、80℃の温度の6653Lの脱イオン水 と混合した。9.96重量%の、TiO2として計算した二酸化チタン水和物を 含有したこの懸濁液を、含有されている H_2 SO4 の97.7モル%を中和するために十分である213 kgの50%NaOHと、強烈に撹拌しながら混合した。30分後に、この懸濁液を膜フィルタープレスの中にポンプ輸送し、約20分間濾過し、それによって圧力は2.5バールまで上昇した。続いて、これを、2.5バールの水圧力でスラリー管を通して、脱イオン水によって15分間洗浄した。それによって洗浄濾液の伝導率は290mS/cmまで低下した。フィルターケークを5バールの膜圧で圧縮分離した後、これを、5バールの水圧力で膜フィルタープレスの洗浄管を通して、脱イオン水によって、洗浄濾液の伝導率が81 μ S/cmになるまで洗浄した。フィルターケークを取り出し、脱イオン水中に懸濁させた。この均質化した二酸化チタン水和物懸濁液には、それぞれTiO2に対して、2030 μ PmのSO42-及び5 μ PmのNa+が含有されていた。

[0026]

実施例2

 $4340 \, \mathrm{kg}$ の硫酸塩含有懸濁液を、 $4550 \, \mathrm{L}$ の脱イオン水と混合した(懸濁液の Ti O 2 含有量:12. 3 重量%)。含有されている $\mathrm{H2}$ SO 4 の 99. 5 モル%を中和するために十分である、 $335 \, \mathrm{L}$ の 10 重量%の NH 3 を含有するアンモニア水溶液を、強烈に撹拌した懸濁液に添加した。20 分の撹拌時間後に、懸濁液を実施例 1 と同様にして濾過し、洗浄した。この拡散洗浄は、洗浄濾液の伝導度が $72 \, \mu$ S $/ \mathrm{cm}$ であったとき完結された。この懸濁し、均質化した二酸化チタン水和物フィルターケークには、 Ti O 2 に対して、 $217 \, \mathrm{pm}$ の SO_4 2 - が含有されていた。アンモニウムイオンは検出できなかった。

[0027]

実施例3

 $4340 \, \mathrm{kg}$ の硫酸塩含有懸濁液を、 $6500 \, \mathrm{L}$ の脱イオン水と混合し、含有されている H_2 SO $_4$ の 99 . 95 モル%を中和するために十分である、705 L の $10 \, \mathrm{1m}$ 量% NaOH と、激しく撹拌しながら $80 \, \mathrm{Cm}$ で混合した。濾過及びフィルターケーク洗浄を、実施例 $1 \, \mathrm{Cm}$ を同様にして実施した。この拡散洗浄は、洗浄 濾液の伝導度が $64 \, \mathrm{\mu} \, \mathrm{S/cm}$ で mon で mon たとき 完結された。この均質化した二酸化

チタン水和物懸濁液には、それぞれ TiO_2 に対して、50ppmより少ない SO_4^2- 及び16ppmのNa+が含有されていた。

[0028]

実施例4

硫酸塩含有懸濁液を、実施例 3 と同様にして混合し、含有されている H_2 SO 4 の中和のために必要な量の 1 O O . 1 モル%に相当する、7 O 6 Lの 1 O 重量 %N a O H と混合した。濾過及びケーク洗浄を、実施例 1 と同様にして、洗浄濾液の伝導度が 8 3 μ S / c m になるまで実施した。この均質化した二酸化チタン水和物懸濁液に於いて、T i O 2 に対して、< 5 O p p m o SO 4 2 - が存在したように、硫酸塩は検出されなかった。N a + 含有量は、T i O 2 に対して 8 6 p p m o o o o

【国際調査報告】

		MART -				
				nal Application No		
		PCT/IB 99/00272				
IPC 6	CO1623/047 CO1G23/053			ļ		
eccording to	International Patent Classification (IPC) or to both national disselfication	and IPC				
L FIELDS S	SEARCHED					
dintroum doc [PC 6	numeration seembed (desellication system tollowed by dissellication sy COIG	mbols)				
Documentati	on searched other than minimum documentation to the extent that such	documenta are included t	n the fields se	erched		
Electronic da	als base consulted during the International search (name of data base a	nd, where practical, searc	thema used			
	•					
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			Colomost to only the		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the releval	nt paesages		Pelevant to deint No.		
A	FR 2 271 174 A (BAYER ANTWERPEN NV))		1		
^	12 December 1975					
	see the whole document			•		
A	US 3 518 053 A (KOLZNAK GEORGE A ET	FAL)		1		
	30 June 1970					
	see example 1					
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, no. 2	1,7				
	11 July 1983 Columbus, Ohio, US;					
	abstract no. 6920,			Ì		
	XP002103029 see abstract					
i	8 CS 192 060 A (PALFFY ALEXANDER)			i		
į						
<u> </u>			Bets			
□ •	ther documents are tared in the continuation of box C.	X Peters family men				
	atogories of cited documents :	later document publishs or priority date and no	ed effer the In	ministrated filing date in the application but		
"A" docum	idered to be of particular relevance	paranges code to mudelarand as	e building of r	Heary GENERATE LINE		
t ting	r document but published on or after the international	carnot be considered	novel or carry	claimed invention of be considered to		
"L" docum	more which may throw doubts on priority claim(s) or in is cred to establish the publication date of another	C dear mant of medicales	mewanner the	tocument is taken alons claimed invention		
-0- ason	ion or other epecial reason (as apecified) ment referanç to oa oral discipeure, use, exhibition or	document is combined	inservouriet 1 to enotification buth trained and	mentive step when the note other such docu- ous to a person stiffed		
STITLE COOLE	r means more cubilished prior to the international filing date but	in the sit. L' document member of the		orm to a bearon engad		
	than the priority data claimed a actual completion of the international scarch	Date of inalling of the				
	18 May 1999	28/05/199	<u>.</u>			
Name on	d mating address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiann 2	Authorized officer				
	European Petteri Ottos, P.B. 3018 Petermann 2 NL - 2290 MV Rijewijk Tel. (-31-70) 340-2040, Tx. 21 651 epo si, Facc (+31-70) 340-3016	LIBBERECH	IT F			
1	Fac (+31-70) 340-3016	LIBBERECE	., .			

From PCTABA216 (second abset) (Ady 1902

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tota .onal Application No PCT/IB 99/00272

	information on patent family members			PCT/IB 99/00272		
Patent document cited in search report		Publication date	Patent famil member(s)	y	Publication date	
FR 2271174	A .	12-12-1975	AU 8104 BE 829 BR 7503 CA 1072 CS 197 FI 751 GB 1489 JP 50160 NL 7505	983 A 075 A 189 A 060 A 885 A 246 B 432 A 015 A 198 A 671 A 978 A	04-12-1975 18-11-1976 17-11-1975 13-04-1976 04-03-1980 30-04-1980 18-11-1975 19-10-1977 25-12-1975 19-11-1975 21-09-1976	
U\$ 3518053	A	30-06-1970	NONE			
					•	

フロントページの続き

EP(AT, BE, CH, CY, (81) 指定国 DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ , CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, K E, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM , AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM) , AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, D K, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM , HR, HU, ID, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, L U, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO , NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, U G, US, UZ, VN, YU, ZW (72) 発明者 クロッカート、 ベルント ドイツ国 デーー46487 ヴェッセル ブ ラウアーシュトラッセ 14

Fターム(参考) 4G047 CA02 CB05 CB08